

# Preparation and Characterization of Some Sterically Protected Phosphacumulenes (立体保護されたホスファクムレン類の合成と性質)

著者	豊田 耕三
号	948
発行年	1990
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/25184">http://hdl.handle.net/10097/25184</a>

氏名・（本籍）	とよ 豊    た 田    こう 耕    ぞう 三
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 第    9 4 8    号
学位授与年月日	平 成 2 年 6 月 27 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
最 終 学 歴	昭和60年 3 月 東京大学大学院理学系研究科 （修士課程）化学専攻修了
学位論文題目	Preparation and Characterization of Some Sterically Protected Phosphacumulenes （立体保護されたホスファクムレン類の合成と性質）
論文審査委員	（主査） 教 授 吉 藤 正 明      教 授 櫻 井 英 樹 教 授 山 本 嘉 則

## 論 文 目 次

Chapter 1	General Introduction
Chapter 2	Preparations of Silylphosphides and Their Preparative Applications to Phosphaalkenes and Phosphiranes
Chapter 3	Preparations of Phosphacumulenes
Chapter 4	Structures of Phosphacumulenes
Chapter 5	Reactions of Phosphacumulenes

# 論文内容要旨

## Chapter 1 General Introduction

リン原子のような第3周期以降の典型元素を含む多重結合は従来非常に不安定であると考えられていた。しかし近年分子内にかさ高い置換基を導入することにより、そのような多重結合を速度論的に安定化する試みが成功しつつある。この「立体保護」の手法を用いて、リンとリンの二重結合を有するジホスフェン類 ( $RP=PR'$ )、あるいはホスファアルケン類 ( $RP=CR_1R_2$ )、ホスファアルキン類 ( $RC\equiv P$ ) などの低配位リン化合物がそれぞれ安定な化合物として単離されてきた。しかしながらクムレン骨格を有する低配位リン化合物、例えば1-ホスファアレン ( $RP=C=CR_1R_2$ ) あるいは1,3-ジホスファアレン ( $RP=C=PR'$ ) などを初めとする一連のホスファアレン類については、アレン炭素の周辺を立体的に直接保護することができないために不安定であり、ほとんど研究されていなかった。著者はこれら未知の結合様式を持つリン化合物の物理化学的性質に興味を持ち、その合成を検討した。まず適切な立体保護基を選択しなければならないが、著者は非常にかさ高い2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル基を用いることによりリンを含むクムレン結合の安定化を図った。次に合成法として、著者はホスファクムレン類のみならず多様なリン化合物合成への展開を考えて、ほとんど研究例がなかったシリルホスフィドを用いるリン化合物の合成法に着目し、検討した。

## Chapter 2 Preparations of Silylphosphides and Their Preparative Applications to Phosphaalkenes and Phosphiranes

かさ高い2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニルホスフィン 1 にブチルリチウム、次いでクロロシランを作用させシリルホスフィン 2 を得た。さらに 2 にブチルリチウムを作用させることによりシリルホスフィド 3、4 を調製し、以下の反応に用いた。シリルホスフィド 3 と塩化ベンゾイルとの反応では、シリル基の転位したシリルオキシホスファエチレン (E)-5 が得られた。(E)-5 は中圧水銀灯による光照射により Z 体に異性化し平衡混合物が得られた (E : Z = 1 : 19)。それぞれの混合物はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離することができた。またシリルホスフィド 3 とベンズアルデヒドとの反応ではシリルオキシ基の脱離したホスファエチレン (E)-6 を得た。(E)-6 も中圧水銀灯の照射により (Z)-6 に異性化し、平衡混合物となった (E : Z = 3 : 7)。シリルホスフィド 3 はベンゾフェノンとは反応しなかったが、より立体障害の小さいシリルホスフィド 4 はベンゾフェノンと反応してホスファエチレン 7 が高収率で得られた。またシリルホスフィド 3 とスチレンオキシドとの反応ではやはりシリルオキシ基が脱離して3員環を有するホスフィラン 8 が得られた。以上のようにシリルホスフィドの Peterson 型反応により、リン-炭素の二重結合あるいは3員環ホスフィランを導入できることがわかった。そこで著者はシリルホスフィドによるリン-炭素二重結合生成反応を利用してホスファアレン類の合成を検討した。

### Chapter 3 Preparations of Phosphacumulenes

シリルホスフィド 3 をジフェニルケテンと反応させることにより、ホスファアレン 9 を得た。同様に 3 とフェニルイソシアナートとの反応によりアザホスファアレン 10 を得た。さらにシリルホスフィド 3 を二酸化炭素と反応させたところ、ホスフィノホスファエチレン 11 が得られた。11 にブチルリチウムを作用させることにより、ジホスファアレン 12 を得ることができた。ホスファアレン 9 およびジホスファアレン 12 はこれが最初の単離例である。 $^{31}\text{P}$ -NMR においてジホスファアレン 12 は通常のホスファアルケンの領域内に化学シフト値 ( $\delta_{\text{P}} 142.7\text{ppm}$ ) を示したが、ホスファアレン 9 はやや高磁場 ( $\delta_{\text{P}} 72.1\text{ppm}$ ) に化学シフト値を示した。興味深いことにアザホスファアレン 10 は非常に高磁場 ( $\delta_{\text{P}} -106.2\text{ppm}$ ) にシフト値を示した。このことから 10 においては 10A で示される極限構造式の寄与が大きいものと考えることができる。

### Chapter 4 Structures of Phosphacumulenes

ホスファエチレン (E)-6, (Z)-6, シリルオキシホスファエチレン (Z)-5 の結晶構造解析を行いその結果を比較検討した。いずれの場合もリン-炭素の二重結合の部分はエチレンの場合と同様にほぼ平面となっている。かさ高い 2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル基はこの平面に対しほぼ直交している。一方、フェニル基は (E)-6 および (Z)-6 ではリン-炭素二重結合とほぼ同じ平面になっており、(Z)-5 では共平面からはずれている (傾き角:  $54.8^\circ$ )。またこれらの化合物において、2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル基は舟型に変形しており、立体混雑の大きい (Z)-6 では変形の度合いも大きいことがわかった。次にホスファアレン 9 およびアザホスファアレン 10 の X 線結晶構造解析を行った。P=C=C あるいは P=C=N の部分はほぼ直線であり、リン-炭素二重結合の平面と炭素-炭素あるいは炭素-窒素二重結合の平面はほぼ直交した典型的なアレン構造をとっている。先のホスファアルケン類と同様、2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル基はリン-炭素の二重結合系に対しほぼ直交している。アザホスファアレン 10 におけるリン-炭素二重結合の長さはホスファアレン 9 のそれよりも長く、10A の極限構造の寄与に対応していると考えられる。

このようなホスファアレン類の構造から、軸不斉の存在が考えられるが、光学活性なカラムを用いた HPLC により、それぞれの異性体を分離した。即ちジホスファアレン 12 の場合はポリ (トリチルメタクリレート) カラムを用いて各光学異性体を分離した。またホスファアレン 13 も光学活性なセルロースカラムにより各光学異性体を分離した。これらの異性体は遮光下では変化しないが水銀灯照射により容易にラセミ化した。

### Chapter 5 Reactions of Phosphacumulenes

ホスファアレン 9 をベンゼン中、DBU 存在下で過剰の硫黄と反応させたところ 14 のようなエキソメチレンを有するチアホスフィランが得られた。14 の構造は X 線結晶構造解析によっ

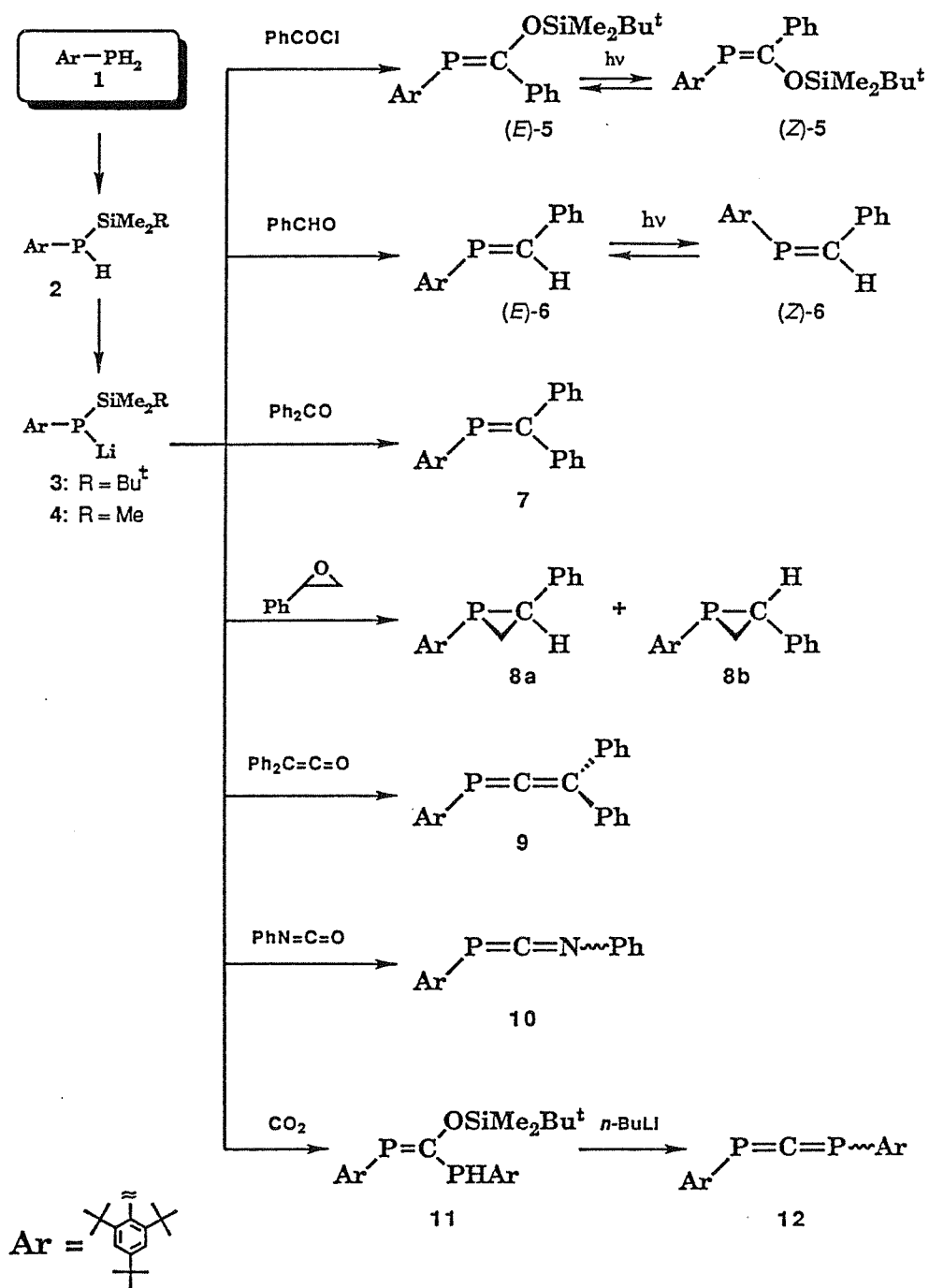
でも確認された。このホスファアレン 9 からチアホスフィラン 14 を生じる反応はホスファアルケン類の硫化反応と類似である。即ちホスファアルケン (E)-6 を同様の条件で硫化したところチアホスフィランスルフィド 15 が得られた。これに対し、アザホスファアレン 10 を同様の条件で硫化したところジチオキソホスホラン 16 の生成が観測された。16 はホスフィン 1 と二塩化二硫黄の反応、あるいはホスフィン 1 と過剰の硫黄との反応でも生成し、単離・同定された。一方、ジホスファアレン 12 に同様の条件で硫黄を作用させた場合はチアジホスフェタン 17 およびオキサジホスフェタン 18 が得られた。17 のような 1,2,4-チアジホスフェタン骨格を有する化合物が単離されたのはこれが初めてである。17 の構造は X 線構造解析によっても確認された。興味深いことに 2 つの 2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル基はシス配置をとっており、その芳香環は大きく舟型に変形していることがわかった。また 4 員環部は折れ曲がっていることもわかった。

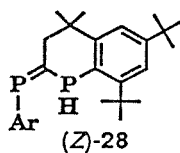
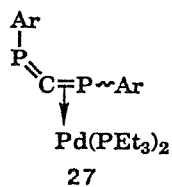
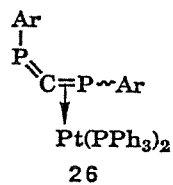
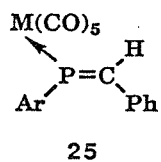
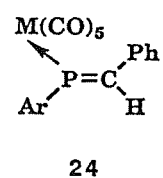
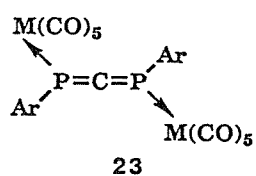
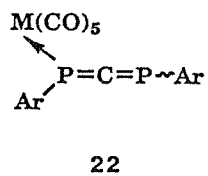
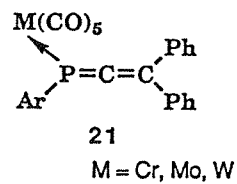
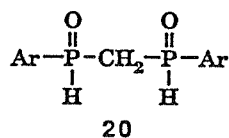
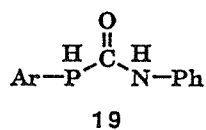
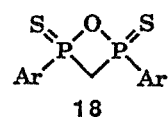
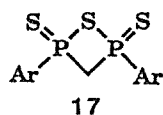
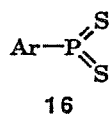
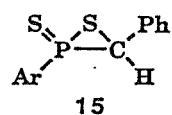
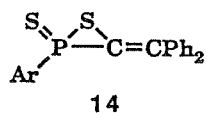
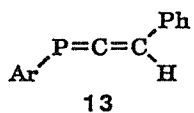
次にホスファアレン類の加水分解について検討した。ホスファアレン 9 は湿気に対し安定であったが、アザホスファアレン 10 は溶液状態で比較的容易に加水分解されて尿素型化合物 19 が得られた。ジホスファアレン 12 の加水分解については 20 の生成が報告されており、10 と 12 においてリン-炭素二重結合の極性が逆転していることが示唆される。10 においては 10A の寄与によりまずリンがプロトン化されるものと考えられるが、これは分子軌道計算の結果などからも妥当と思われる。

次にホスファアレン類の錯形成について検討した。まずホスファアレン 9 に 6 族の遷移金属錯体を作用させることにより 21 のような  $\sigma$  錯体を得られた。またジホスファアレン 12 の同様の反応では  $\sigma$  錯体 22 および 23 が得られた。これらの反応はホスファアルケンの場合と同様であり、(E)-6 および (Z)-6 からそれぞれ 24 および 25 が得られた。一方ジホスファアレン 12 と白金あるいはパラジウム錯体との反応から 26, 27 のような  $\pi$  錯体を得られた。

さらに 1,3-ジホスファアレン 12 の熱環化反応について検討した。12 をトルエン中で加熱還流することにより、環化体 (Z)-28 が得られた。環化体 (Z)-28 はあまり安定ではなく空気酸化によりホスフィンオキシド型化合物が得られた。また (Z)-28 は光照射により E 体に異性化した。

以上のように、本研究をまとめると、かさ高いシリルホスフィドの Peterson 型反応を利用して、種々のホスファアルケン類、ホスフィラン類を合成し、それらの構造・物性に関して興味ある知見を得た。またシリルホスフィドの反応を従来知られていなかった低配位リン化合物であるホスファクムレン類の合成に応用し、1-ホスファアレン、1,3-ジホスファアレンなどを初めて単離・同定し、その構造・物性についても検討した。次いでこれらの化合物の反応性についても検討し、さらに幾つかの新しい型の化合物を得、それらの構造についても検討した。さらに  $^{31}\text{P}$ -NMR、分子軌道計算および実験事実等からリン-炭素二重結合の性質に関して、E/Z 異性化、結合の極性などの興味深い知見を得た。





## 論文審査の結果の要旨

豊田耕三提出の本論文は、かさ高い置換基により立体保護されたホスファクムレン類を合成し、その構造、物性、反応性の研究を目的としたものである。

リン原子のような第3周期以降の典型元素の低配位多重結合は、従来、不安定であるとされてきたが、分子内にかさ高い置換基を導入することにより、そのような多重結合を速度論的に安定化できることが、最近明らかになってきた。そこで、極めてかさ高い2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル基の立体保護効果に着目し、従来あまり知られていなかったクムレン骨格を有するホスファアレン類の合成を検討した。

まず、2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニルホスフィンからシリルホスフィドを調製し、酸塩化物、アルデヒド、ケトンなどとの反応により、ホスファエチレン類を合成・単離できることを見い出した。さらにEとZの幾何異性体が存在し得るものについては、その光反応により異性化が起こることを見い出し、それぞれを分離した。

次に、シリルホスフィドをジフェニルケテンと反応させることにより、1-ホスファアレンが得られ、また、イソシアナートとの反応により3-アザ-1-ホスファアレンが得られることを見い出した。さらにシリルホスフィドを二酸化炭素と反応させたところ、ホスフィノホスファエチレンが得られ、ブチルリチウムの作用により、1,3-ジホスファアレンを得ることができた。また、シリルホスフィド以外の方法によるホスファアレン類の合成法もいくつか見い出した。さらに、軸不斉をもつジホスファアレンについては、キラルカラムを用いた液体クロマトグラフィにより光学異性体の分割を試みたところ、その光学分割に成功した。また、分割した光学活性体は、熱的には安定であるが、光により容易にラセミ化し、その光学活性度を失うこともわかった。

さらに、このようにして得られたホスファエチレン類や、ホスファアレン類のX線結晶構造解析を行い、特異構造に関する興味ある知見を得るとともに、硫化、酸化、錯体合成、熱異性化、加水分解なども検討し、特異な反応性に関する多くの新しい知見を得た。また、これらの反応生成物として、さらに幾つかの新しい型の化合物を得、それらの構造・物性についても検討した。

以上、本論文は、本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって、豊田耕三提出の論文は、理学博士の学位論文として合格と認める。